

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-307098

(43)Date of publication of application : 05.11.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 45/00

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 10-153540

(71)Applicant : KYUSHU CERAMICS KOGYO KK

(22)Date of filing : 24.04.1998

(72)Inventor : YOSHIO MASAYUKI
NOGUCHI HIDEYUKI
TABATA HIROYUKI
MATSUI KAZUE

(54) LITHIUM-MANGANESE OXIDE FOR POSITIVE ELECTRODE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium-manganese oxide for a lithium secondary battery and its manufacturing method, realizing improvement of charge/discharge cycle characteristics, especially cycle characteristics in a high-temperature atmosphere, of a lithium secondary battery having $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4\text{-zFz}$ of a spinel structure as a positive-electrode active material, and provide a lithium secondary battery using the same.

SOLUTION: In this method for manufacturing a lithium-manganese oxide for a lithium secondary battery, electrolyzed or chemically synthesized manganese dioxide or various kinds of manganic salts, a lithium salt, and a fluoride are mixed together such that a mol ratio of Li/Mn is 0.56 to 0.60 and a mol ratio of F/Mn is 0.08 to 0.14, then baked at the melting/decomposing temperature of the lithium salt, and further heat-treated at higher temperatures of 700 to 800° C. The heat treatment is continuously performed by the use of a rotary baking furnace. The lithium-manganese oxide is used for a positive electrode of a lithium secondary battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-307098

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/58	H 0 1 M	4/58
C 0 1 G	45/00	C 0 1 G	45/00
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02 C
	4/04		A
	10/40		Z
		審査請求	未請求 請求項の数 4 書面 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-153540

(22) 出願日 平成10年(1998)4月24日

(71) 出願人 595122969

九州セラミックス工業株式会社

福岡県大牟田市新開町1番地

(72) 発明者 芳尾 真幸

佐賀県佐賀市本庄町大字本庄592番地29

(72) 発明者 野口 英行

佐賀県佐賀郡諸富町大字徳富1684番地

(72) 発明者 田畑 博幸

福岡県大牟田市新開町1番地 九州セラミックス工業株式会社内

(72) 発明者 松井 和江

福岡県大牟田市新開町1番地 九州セラミックス工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池正極用リチウムマンガン酸化物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】スピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 - z\text{F}_z$ を正極活物質とするリチウム二次電池の充放電サイクル特性、特に高温雰囲気におけるサイクル特性の向上を図ったリチウム二次電池用リチウムマンガン酸化物とその製造方法及びこれを使用するリチウム二次電池を提供することを目的とするものである。

【構成】電解、化学合成二酸化マンガンあるいは各種マンガン塩とリチウム塩並びにフッ化物を Li/Mn のモル比が0.56~0.60、 F/Mn のモル比が0.08~0.14となるように混合した後、リチウム塩の熔融分解温度で焼成、さらに高温の700~800℃で熱処理することを特徴とするリチウム二次電池用リチウムマンガン酸化物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Li/Mn のモル比が0.56~0.60、 F/Mn のモル比が0.08~0.14の範囲内にあることを特徴とするリチウムマンガ酸化物。

【請求項2】 電解、化学合成二酸化マンガあるいは各種マンガ塩とリチウム塩並びにフッ化物を請求項1記載の割合で粉碎混合した後、400~600℃で一次焼成、さらに700~800℃で熱処理することを特徴とするリチウムマンガ酸化物の製造方法。

【請求項3】 回転式焼成炉を用いて連続的に熱処理することを特徴とする請求項2記載の製造方法

【請求項4】 請求項1記載のリチウムマンガ酸化物を正極に用いることを特徴とするリチウム二次電池並びにリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属リチウムあるいはリチウム-グラファイト（リチウム-カーボン）などのインターカレーション化合物を負極活物質とするリチウム二次電池において、正極活物質に用いられるスピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 - z\text{Fz}$ とその製造方法及びこれを使用するリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は、高いエネルギー密度と高サイクル性に加えて安全性も認知されてきており、今や急速に携帯機器市場へ普及し、最近では電気自動車や分散貯蔵型などの大型電池への実用化が推進されている。このリチウム二次電池には正極材料として、従来よりリチウムを吸蔵・放出することができる LiCoO_2 が一般に使用されていた。

【0003】このコバルトは高価で且つ資源量が制約されており、このままのスピードで電池の需要が増加し、また大型電池等の実用化が達成されればその絶対量は枯渇に向かう。そこで、このような高価な正極材料を資源が豊富で且つ無公害であるマンガに代替えしようと、各所で研究が盛んに行われている。リチウムマンガ酸化物は、高電圧・高エネルギー密度という特徴を有しているものの、充放電サイクル特性、特に高温雰囲気における電解液中へのマンガンの溶解が原因でサイクル寿命が短いといった課題を残している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題点に鑑み、正極活物質の充放電サイクル特性の向上をはかることを目的としたリチウムマンガ酸化物とその製造方法及びこれを使用するリチウム二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、電解、化学合成二酸化マンガあるいは各

種マンガ塩、リチウム塩、フッ化物を Li/Mn のモル比が0.56~0.60、 F/Mn のモル比が0.08~0.14となるように混合した後、400~600℃で一次焼成、さらに高温の700~800℃で熱処理することにより達成された。前記リチウム塩には硝酸リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウムが含まれる。

【0006】すなわち本発明は、スピネル構造である $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ にフッ化物イオン部分置換を試み、電解液中へのマンガンの溶解を抑制し、充放電サイクル寿命の向上を目指したものである。

【0007】出発原料として電解、化学合成二酸化マンガあるいは各種マンガ塩、リチウム塩、フッ化物を使用、 Li/Mn のモル比を0.56~0.60、また F/Mn のモル比を0.08~0.14とし、均一混合を行う。合成温度をリチウム塩の熔融温度以上および最終温度を700~800℃で熱処理する二段焼成法を用いるので、スピネル化合物も短時間で生成し、操作性も向上する。一段焼成時に生成するスピネル化合物はX線回折（XRD）的には単一相であり、立方晶系格子定数が8.2Å以下の酸素リッチな放電容量の小さい化合物である。XRD的には不純物相の生成は認められないが、 Mn_2O_3 や Li_2MnO_3 相の消失をより確実なものとするため、粉碎混合させる。次に700~800℃の温度にあげて熱処理する事により、短時間で目的とするスピネル構造の $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 - z\text{Fz}$ が合成できた。

【0008】これを用いて、二次電池の正極活物質としての特性を調べると、初期容量が高く且つサイクル特性の良好な、二次電池用正極活物質となることが分かった。しかも高温（60℃）雰囲気中に保持して充放電を繰り返してもサイクル劣化の少ないことが分かった。その理由として、フッ素添加により比表面積が低下し、高温雰囲気でのMnの溶解が抑制されたと考えられる。

【0009】

【実施例】以下に、実施例等に基づいて本発明を具体的に説明する。

（実施例1）電解二酸化マンガ、リチウム塩、フッ化リチウムを Li/Mn モル比0.58、 F/Mn モル比0.10の割合で粉碎混合し、この試料を回転式焼成炉に入れる。本回転式焼成炉は炉体を回転させることにより、焼成と同時に試料の均一化が図られる。リチウム塩の熔融温度で14時間保持したあと750℃で24時間保持し、本願発明に係わる $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 - z\text{Fz}$ を合成した。

【0010】（実施例2）1次焼成保持時間を10時間とした以外は、（実施例1）と同様の処置を行い本願出願に係わる $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 - z\text{Fz}$ を合成した。

【0011】（実施例3）1次焼成保持時間を18時間とした以外は、（実施例1）と同様の処置を行い本願出願に係わる $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 - z\text{Fz}$ を合成した。

【0012】(実施例4) F/Mnモル比の割合を0.05とした以外は、(実施例1)と同様の処置を行い本願出願に係わる $\text{Li} \times \text{Mn}_2 \text{O}_4 - z \text{Fz}$ を合成した。

【0013】(実施例5) Li/Mnモル比の割合を0.52とした以外は、(実施例1)と同様の処置を行い本願出願に係わる $\text{Li} \times \text{Mn}_2 \text{O}_4 - z \text{Fz}$ を合成した。

【0014】(実施例6) Li/Mnモル比の割合を0.55とした以外は、(実施例1)と同様の処置を行い本願出願に係わる $\text{Li} \times \text{Mn}_2 \text{O}_4 - z \text{Fz}$ を合成した。

【0015】(比較例1) 電解二酸化マンガン、リチウム塩をLi/Mnモル比0.58の割合で粉碎混合し、アルミナ容器に入れる。この試料容器を電気炉にて、リチウム塩の熔融温度で14時間保持した。1時間で室温まで冷却し、試料を取り出した。試料を粉碎混合した後さらに電気炉にて、二次焼成温度750℃で24時間保持し、本願発明に係わる比較例として $\text{Li} \times \text{Mn}_2 \text{O}_4$ を合成した。

【0016】(比較例2) Li/Mnモル比の割合を0.52とした以外は、(比較例1)と同様の処置を行い本願発明に係わる比較例として $\text{Li} \times \text{Mn}_2 \text{O}_4$ を合成した。

【0011】(比較例3) Li/Mnモル比の割合を

0.55とした以外は、(比較例1)と同様の処置を行い本願発明に係わる比較例として $\text{Li} \times \text{Mn}_2 \text{O}_4$ を合成した。

【0018】測定用リチウム二次電池には、2032型コインセルを用い、構成作業はアルゴン雰囲気下のドライボックス中で行った。図1中、1は正極側ケース、2は正極集電板、3はガasket、4及び6はガラスフィルター用紙、5はセパレーター、7は負極側ケース、8はスプリング、9は負極集電板、10は金属リチウム、11は正極合剤を示す。正極合剤としては得られたリチウムマンガ氧化物20mgに導電性バインダー16mgを加え、フィルム状とした後ステンレス製集電板に圧着した。電解液としてはエチレンカーボネート+1,2-ジメトキシエタン(1:1)に LiPF_6 (1mol/l)を溶解したものをを用いて、2mAの電流で4.5~3.5Vの範囲の電圧で充放電を繰り返した。なお温度条件として室内放置および60℃の恒温槽を使用した。表1に初期放電容量と初期放電容量に対する100サイクル目の室温ならびに60℃での容量保持率を示す。ここで、放電容量は正極活物質1g当りに換算している

【0019】

【表1】

	初期放電容量 mAh/g	室温容量保持率%	60℃容量保持率%
実施例1	122	92	81
実施例2	112	88	80
実施例3	112	88	78
実施例4	104	80	72
実施例5	112	85	73
実施例6	115	83	69
比較例1	103	82	70
比較例2	125	88	72
比較例3	124	85	66

【0020】表1に示すように、出発原料にフッ化リチウムを混合して合成した $\text{Li} \times \text{Mn}_2 \text{O}_4 - z \text{Fz}$ が比較例より高い容量保持率が得られ、特に高温での特性が優れた。また実施例にみられるようにLi/Mnモル比0.52、0.55、あるいはF/Mnモル比0.05では、初期放電容量および容量保持率が実施例1に比べて低下した。よってLi/Mnモル比0.56~0.60、F/Mnモル比0.08~0.14が最適である。実施例1における室温充放電サイクル容量を図2に、60℃充放電サイクル容量を図3に示す。

【0021】

【発明の効果】以上の実施例で明らかなように、本発明により充放電サイクル特性、特に高温雰囲気でのサイクル安定性が実証され、環境・エネルギー問題等で推進されている電気自動車への適用も考えられ、今後のリチウム二次電池に及ぼす意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるリチウム二次電池の構造を示す断面図である。

【図2】本発明により得られた $\text{Li} \times \text{Mn}_2 \text{O}_4 - z \text{Fz}$ のサイクル数と室温充放電容量の関係を示す図である。

【図3】本発明により得られた $\text{Li} \times \text{Mn}_2 \text{O}_4 - z \text{Fz}$ のサイクル数と60℃充放電容量の関係を示す図である。

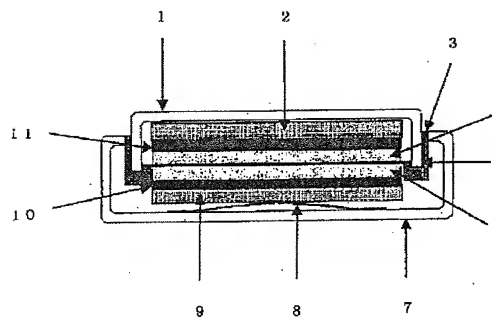
【符号の説明】

- 1 正極側ケース
- 2 正極集電板
- 3 ガasket
- 4 ガラスフィルター用紙
- 5 セパレーター
- 6 ガラスフィルター用紙
- 7 負極側ケース
- 8 スプリング

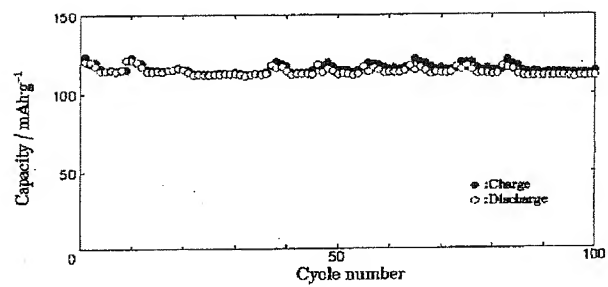
9 負極集電板
10 金属リチウム

11 正極合剤

【図1】



【図2】



【図3】

